

## © EPODOC / EPO

PN - JP55029547 A 19800301  
 TI - CROSSLINKABLE CHLORINE-CONTAINING ELASTOMER COMPOSITION  
 FI - C08L23/00 ; C08L7/00+KDK ; C08L7/00+KDN ; C08L23/00+KFD ; C08K3/22 ; C08K5/17 ; C08K5/31 ; C08K5/36 ; C08K5/39 ; C08L11/00 ; C08L101/04 ; C08K5/00+KAY ; C08K5/00+KBR ; C08K5/00+KBT ; C08L7/00+KCV ; C08L7/00+KDG ; C08L7/00+KDP ; C08K3/22+CAF ; C08K5/17+CAF ; C08K5/31+CAF ; C08K5/36+CAB ; C08K5/39+CAF ; C08L7/00+LAY ; C08L23/00+LBZ ; C08L27/00+LEL ; C08K5/38 ; C08K3/18 ; C08K5/16 ; C08L21/00 ; C08L101/00 ; C08L1/00  
 PA - DAINICHI NIPPON CABLES LTD  
 IN - KATOU HIROSHI; FUJITA HIDEO  
 AP - JP19780102138 19780821  
 PR - JP19780102138 19780821  
 DT - I

## © WPI / DERWENT

AN - 1980-26476C [15]  
 TI - Crosslinkable chlorine-contg. elastomer compsns. - contg. metal oxide vulcanising agents and specified vulcanisation accelerators  
 AB - J55029547 Crosslinkable Cl-contg. elastomer compsns. comprising (1) chlorine-contg. elastomers; (2) metal oxide vulcanising agents; and (3) vulcanisation accelerators comprising (3-1) the cpds. of formula (HO)n-a-Sx-A'-(OH)n (I) and (3-2)  $\geq 1$  cpds selected from (a) cpds. of formula R1R2N-CS-Sy-CS-NR3R4 (II), (b) guanidines, (c) thioureas, (d) thiazoles and their salts (e) dithiocarbamic acid salts, (f) sulphenamides, (g) xanthates and their salts (h) aldehyde-amine condensates and a aldehyde-ammonia condensates and (i) sulphur-supplying cpds. excluding (a) in a total quantity of 0.05-20 pts wt to 1 part wt of Component (3-1). In the formulae, A and A' are aromatic rings contg n and n' OH gps. on optional positions of the rings; x:0-4; n and n' are 2-4; R1 - R4 are alkyl, aryl, aralkyl; y is 1-4).  
 - Compsns., when vulcanised, provide prods having balanced physical properties and ageing resistance.  
 - As (1) sulphur-unmodified polychloroprene rubber is pref. Component (3-1) is prepd e.g. by reaction of 1 mole  $\text{SCl}_2$  with 1.8-2.2 moles OH gp- contg aromatic cpds. in organic solvents. Amts of (2) and (3) used are 2-40 pts wt and 0.1-30 pts wt., respectively, to 100 pts wt. (1).  
 IW - CROSSLINK CHLORINE CONTAIN ELASTOMER COMPOSITION CONTAIN METAL OXIDE VULCANISATION AGENT SPECIFIED VULCANISATION ACCELERATE  
 PN - JP55029547 A 19800301 DW198015 000pp  
 - JP60048544B B 19851028 DW198547 000pp  
 IC - C08K3/22 ; C08K5/31 ; C08L11/00 ; C08L23/28 ; C08L101/04  
 PA - (DAIE ) DAINICHI NIPPON CABLES LTD

## © PAJ / JPO

PN - JP55029547 A 19800301  
 TI - CROSSLINKABLE CHLORINE-CONTAINING ELASTOMER COMPOSITION  
 AB - PURPOSE: The title elastomer composition capable of giving vulcanizates having well-balanced properties and improved resistance to aging, comprising a metallic oxide vulcanizing agent and a specific vulcanization accelerator.  
 - CONSTITUTION: A composition comprising (A) 100 parts by wt. of a chlorine- containing elastomer, (B) about 2-40 parts by wt. of a metallic oxide vulcanizing agent, and, (C) about 0.1-30 parts by wt. of a vulcanization accelerator consisting of (a) 1 part by wt. of a compound of formula I: (A and A' are aromatic rings; X is 0 or an integer 1-4; n' is an integer 2-4), (b) 0.05- 20 parts by wt. of one or more types of compounds selected from (i) compounds of formula II: ( $\text{R}<1>$ ,  $\text{R}<2>$ ,  $\text{R}<3>$ , and  $\text{R}<4>$  are alkyl, aryl, or aralkyl groups; y is an integer 1-4), (c) guanidines, (d) thioureas, (e) thiazoles (or salts), (f) dithiocarbamates, (g) sulfenamides, (h) xanthates (or salts), (i) aldehyde-amine (ammonia) condensates, and (j) sulfur donative compounds.  
 I - C08L11/00 ; C08K3/22 ; C08K5/31 ; C08K5/36 ; C08L23/28 ; C08K5/17  
 PA - DAINICHI NIPPON CABLES LTD  
 IN - KATO HIROSHI; others: 01

BEST AVAILABLE COPY

ABD - 19800508

ABV - 004061

GR - C009

AP - JP19780102138 19780821

PD - 1980-03-01

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭55—29547

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月1日

C 08 L 11/00

6613—4 J

C 08 K 3/22

CAF

7016—4 J

発明の数 1

5/31

7016—4 J

審査請求 未請求

5/36

7016—4 J

C 08 L 23/28

7133—4 J

C 08 K 5/17

(全 12 頁)

⑭ 架橋性含塩素エラストマー組成物

日本電線株式会社内

⑯ 発明者 藤田英夫

⑰ 特 願 昭53—102138

尼崎市東向島西之町 8 番地大日

⑱ 出 願 昭53(1978)8月21日

日本電線株式会社内

⑲ 発明者 加藤寛

⑳ 出 願 人 大日日本電線株式会社

尼崎市東向島西之町 8 番地大日

尼崎市東向島西之町 8 番地

明 細 書

1. 発明の名称

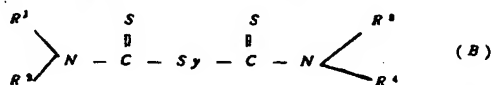
架橋性含塩素エラストマー組成物

2. 特許請求の範囲

I 塩素含有エラストマーと、金属酸化物加硫剤と、一般式 A



〔式中 A 及び A' は芳香環であつて、環状の任意の位置にそれぞれ n、n' 個の OH 基を有するものであり、x は零又は 1～4 の整数、n、n' は夫々 2～4 の整数である〕で表わされる化合物 (a) と、一般式 B



〔式中 R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup> はそれぞれアルキル基、アリール基、アルアルキル基であり、y は 1～4 の整数〕で表わされる化合物 (b)、ジアジン類 (c)、チオウレア類 (d)、チアソール類およびその塩類 (e)、ジチオカルバミン酸塩類 (f)、スルフェンアミド類 (g)、サンテートおよびそ

の塩類 (h)、アルデヒド-アミン縮合物およびアルデヒド-アミン縮合物 (i)、および化合物 (b) を除くイオウ供給性化合物類 (k) からなる化合物群 (b)～(k) から選ばれる化合物の 1 種又は 2 種以上とからなり、かつ、化合物 (a) / 重量部当り、化合物群 (b)～(k) から選ばれる化合物の合計量が 0.05～2.0 重量部である加硫促進剤とからなることを特徴とする架橋性含塩素エラストマー組成物。

II 上記塩素含有エラストマーが、ポリクロロイレンである特許請求の範囲第 1 項の組成物。

III 化合物 (a) として、2 塩化イオウ / エルに対して 1.8～2.2 エルの範囲の芳香族環上に少なくとも 2 個の水酸基を有する水酸基含有芳香族化合物を有機溶媒中で反応せしめて得られた反応生成物を用いた特許請求の範囲第 I 項及び第 II 項の組成物。

IV 化合物 (a) として、1 塩化イオウ / エルに対して 1.8～2.2 エルの芳香族環上に少なくとも 2 個の水酸基を有する水酸基含有芳香族化合物

物を有機溶媒中で反応させて得られる反応生成物を用いる特許請求の範囲第Ⅰ項及び第Ⅱ項の組成物。

V 化合物(a)が2価フェノールもしくは2価フェノール誘導体のジグリルファイドである特許請求の範囲第Ⅰ項の組成物。

VI 化合物(a)がジヒドロキシナフタレンジグリルファイドである特許請求の範囲第Ⅰ項の組成物。

VII 化合物(a)が、2塩化イオウノセルに対して1.8〜2.2モルの範囲の2価フェノールもしくは2価フェノール誘導体を有機溶媒中で反応せしめて得られた反応生成物である特許請求の範囲第Ⅰ項〜第Ⅳ項の組成物。

VIII 化合物(a)が1塩化イオウノセルに対して1.8〜3モルの範囲の2価フェノールもしくは2価フェノール誘導体を有機溶媒中で反応せしめて得られた反応生成物である特許請求の範囲第Ⅰ項、第Ⅱ、及び第Ⅳ項の組成物。

IX 化合物(a)、化合物(b)および化合物群(c)〜(h)

から選ばれた1種又は2種以上とからなることを特徴とする特許請求の範囲第Ⅰ項の組成物。

X 1塩化イオウノセルと、芳香族環上に少なくとも2個の水酸基を有する水酸基含有芳香族化合物1.8〜3モルとを有機溶媒中で反応させ、反応により生じた反応生成物を単離する前に該反応生成物に該反応生成物ノ重量当り、0.05〜20重量部の化合物群(b)〜(h)から選ばれた少なくとも1種を加えることを特徴とする特許請求の範囲第Ⅰ項の組成物。

XI 2塩化イオウノセルと芳香族環上に少なくとも2個の水酸基を有する水酸基含有芳香族化合物1.8〜2.2モルとを有機溶媒中で反応させ、反応に依り生じた反応生成物を単離する前に、該反応生成物に該反応生成物ノ重量部当り0.05〜20重量部の化合物群(b)〜(h)から選ばれた少なくとも1種を加えることを特徴とする特許請求の範囲第Ⅰ項の組成物。

XII 上記該有機溶媒が低級アルコール、もしくは

は低級ジアルキルケトンである特許請求の範囲第Ⅲ、第Ⅳ、第Ⅵ、第Ⅷ、第Ⅸ、及び第Ⅺ項の組成物。

XIII 化合物(b)が一般式Bにおける $R^1 \sim R^4$ がそれぞれ炭素数5以下のアルキル基、もしくは $R^1$ と $R^2$ および $R^3$ と $R^4$ がその末端において連鎖結合して、炭素環を形成し、即ち $R^1-N-R^2$ が含窒素炭素環を形成し、かつ該炭素環を構成する炭素数が10以下であるもの、あるいは炭素数8以下のアルアルキル基もしくはアリール基であつて、 $\gamma$ が1〜4である特許請求の範囲第Ⅰ項〜第XII項の組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な加硫促進剤を含む加硫可能な含塩素エラストマー組成物に関する。

本発明者らは、先に一般式 $R-Sx-R'$ (ここで $R$ 、 $R'$ はそれぞれ炭素数6〜18のポリヒドロキシアリール基であり、 $x$ は零又は1〜4の整数)で示される促進剤を含む含塩素エラストマー組成物を開発したが、この組成物は金属

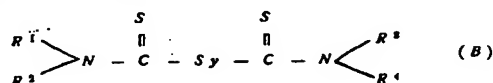
酸化物を加硫剤として用いて加硫したとき、加硫エラストマーは耐老化性が必ずしも充分でない問題がある。

一方、クロロフレンゴムと、加硫剤としての硫黄と、上記 $R-Sx-R'$ の一種であるビス(1,3-ジヒドロキシフェニル)ジグリルファイドやポリ(レソルシノールジグリルファイド)と、テトラメチルチウラムジグリルファイドと、ZnOとからなる組成物も公知であるが、該組成物の加硫物は、本発明者らの研究によれば硫黄の存在のために耐老化性がかなり悪い問題がある。

更に本発明者らは、硫黄の非存在下で上記 $R-Sx-R'$ と、チウラム類あるいはその他の特定の化合物と金属酸化物加硫剤とを用いて含塩素エラストマーを加硫するときは、得られた加硫物はバランスのとれた物性を有し、かつ優れた耐老化性を有するとの新知見を得て完成したものであつて、塩素含有エラストマーと、金属酸化物加硫剤と、一般式A



〔式中A及びA'は芳香環であつて、環状の任意の位置にそれぞれn、n'個のOH基を有するものであり、xは零又は1～4の整数、n、n'は夫々2～4の整数である〕で表わされる化合物(a)と、一般式B



〔式中R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はそれぞれアルキル基、アリール基、アルアルキル基であり、yは1～4の整数〕で表わされる化合物(b)、クアニジン類(c)、チオウレア類(d)、チアリール類およびその塩類(e)、ジチオカルバミン酸塩類(f)、スルフェニアイド類(g)、サンテートおよびその塩類(h)、アルデヒド-アミン縮合物およびアルデヒド-アミンニ-ア縮合物(i)、および化合物(b)を除くイオウ供給性化合物類(k)からなる化合物群(b)～(k)から選ばれる化合物の1種又は2種以上とからなり、かつ、化合物(a)/重量部当り、化合物群(b)～(k)

から選ばれる化合物の合計量が0.05～20重量部である加硫促進剤とからなることを特徴とするものである。

本発明において対象となる塩素含有エラストマーとは、ポリクロロブレン、エポクロルヒドリン、塩素化ポリエチレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴムなどを指すが、これらの中でも特にポリクロロブレンが好ましく、さらに好ましい塩素含有エラストマーは非硫黄変性タイプのポリクロロブレン、即ちポリマーそのものの製造時、あるいは生ゴムの状態においてイオウを添加しないポリクロロブレンゴム、たとえば米国デュポン社のネオブレンRタイプ、ネオブレンAタイプあるいはこれらの同等品で代表されるポリクロロブレンゴムがあげられる。

本発明において用いる化合物(a)としては上記一般式(A)においてA及びA'で示される水酸基含有芳香族環がレゾルシン、カテコール、ピロガロール、フロログルシン、ハイドロキノン等の多ヒドロキシベンゼン類、1、3一位、1、

5一位、1、6一位、2、3一位、2、6一位、2、7一位等に水酸基を有する多ヒドロキシナフタレン類、1、2一位、1、4一位、1、4、5、8一位等に水酸基を有する多ヒドロキシアントラセン類等の水酸基含有芳香族化合物で形成され、かつ該一般式Iにおいて示される-Sx-のxが零又は1～4の正の整数であるもの、即ちビアリール体、ジアリールモノ、ジ-およびポリアルファイド体、ならびにこれらの混合物であるものが好ましく、更に特に好ましいものとしては該水酸基含有芳香環であるAおよびA'のいずれか一方、もしくは両方がカテコール、ハイドロキノンおよびレゾルシンの2価フェノールおよびこれら2価フェノール類の芳香環上の水素原子1～3個が有機基で置換された誘導体で形成され、かつ-Sx-のxが1～2であるものが挙げられる。

上記本発明の化合物(a)の製造方法は種々考えられるが本発明における加硫剤薬剤としての化合物(a)を得るには特に下記の方法が推奨される。

a) 2塩化イオウノセルに対し、18～22セルの上記水酸基含有芳香族化合物を有機溶媒中で反応させる方法、およびb) 1塩化イオウノセルに対し、18～3セルの該水酸基含有芳香族化合物を有機溶媒中で反応させる方法が例として挙げられる。なお、上記a)およびb)の製造方法における有機溶媒中での反応は所定の温度で1～12時間攪拌反応させるのみで完了する。反応終点は薄層クロマトグラフィーによる分析などによつて判定し得る。反応を制御するために必要に応じて冷却し、又は反応を促進するために必要に応じて加熱し、有機溶媒の電流密度で行つてもよい。冷却、もしくは加熱して反応させる場合の反応終点も上記と同様に判定し得る。なお、本発明において用いる有機溶媒としては、アセトニトリル、ジオキサン、ジエチルエーテル、酢酸エチル、THF、メタノール、エタノール、アセトン、プロパノール、四塩化炭素、クロロホルム、MEK等の有機溶媒が用いられる。

該有機溶媒の使用量には特に制限はなく、通常の溶媒反応で使用する量、たとえば塩化イオウ/モル当り/100ml~1である。上記反応の終了後、有機溶媒を留去後の残留物が本発明の化合物(4)たる反応生成物として用いうるものであるが、該反応生成物はそのまま化合物(4)として用いてもよいし、さらに精製して用いてもよい。かかる方法によつて得られた化合物(4)は、前記一般式(A)で示された構造のものが主成分であり、その他の構造不明の不純物が混入していても本発明の目的を達成するに何ら支障はない。

なお、本発明において「反応生成物」と云う場合は上記製造方法a)およびb)において水酸基含有芳香族化合物と塩化イオウ類の反応終了後副生HClおよび有機溶媒を除去した状態のものを指す。上記の有機溶媒として特に好ましいものとしてはメタノール、エタノール、ジエチルエーテル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン等を用い、反応温度として上記製造方法a)に

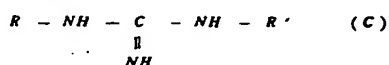
おいては-10℃~常温、同b)においては0℃~80℃の範囲において反応させて得られた反応生成物が挙げられる。

本発明の化合物(b)としては、一般式(B)で示される~~ケラチン~~ <sup>ケラチン</sup> ~~スルファイド~~ <sup>スルファイド</sup> と総称されるものが用いられ、中でも、一般式(B)において、 $R_1$ 、 $R_2$ がそれぞれ炭素数5以下のアルキル基、もしくは $R_1$ と $R_2$ および $R_3$ と $R_4$ がその末端において連鎖結合して炭素環を形成し、従つて結果として $R_1-N-R_2$ が含窒素炭素環を形成し、かつ該炭素環を構成する炭素数が10以下であるもの、あるいは炭素数8以下のアルアルキル基、もしくはアリール基であつて、 $x$ が1~4のものが好ましい。テトラメチルチウラム ジリルファイド(TMTD)、テトラエチルチウラム ジリルファイド(TEETD)、テトラメチルチウラム エノリルファイド(TMTM)、テトラブチルチウラム ジリルファイド(TBT D)、ジペンタメチレンチウラム テトラリルファイド(DPMTT)、 $N,N'$ -ジメチル- $N,N'$

10字  
14字  
人  
用

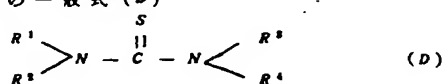
-ジフェニルチウラム ジリルファイド(DMDPTD)、テトラブチルチウラム エノリルファイド(TBTM)、 $N,N'$ -ジエチル- $N,N'$ -ジフェニルチウラム ジリルファイド(DEDP TD)、ジペンタメチレンチウラム ジリルファイド(DPMTM)、テトラエチルチウラム エノリルファイド(TEETM)、ジペンタメチレンチウラム エノリルファイド(DPMTM)から成る群より選ばれた1種または2種以上が好適に用いられ、中でも、TMTD、TMTM、TEETD、TBT Dなどが好ましい。

また、本発明で用いるグアニジン類(c)は、次の一般式(C)



[式中 $R$ および $R'$ は芳香環もしくは $-C(=NH)-NHR'$ で示されるグアニジノ残基(但し、 $R'$ は水素原子又は芳香環を示す)を示す]で示されるものが用いられ、中でも $R$ 、 $R'$ がフェニル基、トリル基、グアニジノ基であるものおよびこれらのアセテート、フタレート、ジカテコールホレート塩が好ましい。 $N,N'$ -ジフェニルグアニジン(DPG)、 $N,N'$ -ジ- $\alpha$ -トリルグアニジン(DTG)、 $\alpha$ -トリルピグアニド(BG)、ジカテコールホレートのジ- $\alpha$ -トリルグアニジン塩(PR)、ジフェニルグアニジン フタレート(DPGP)、トリフェニルグアニジン(TPG)、フェニルトリルキシルグアニジン(PXG)、ジフェニルグアニジン アセテート(DPGA)の1種又は2種以上が、中でもDPG、DTG、BG、PRが特に好ましい。

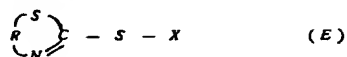
また本発明において用いるチオウレア類(d)は、次の一般式(D)



[式中 $R^1 \sim R^4$ は炭素数20以下のアルキル基、アリール基、チアリリル基を示す]で表わされる非環状チオウレア類が用いられ、中でも

一般式(D)において、 $R^1 \sim R^4$ が炭素数12以下のアルキル基、炭素数10以下のアリール基、チアソリル基であるものが好ましい。チオカーバニリド、ノ、3-ビス(2-ベンジチアソリルメチル)ウレア、ノ、3-ジエチルチオウレア(EUR)、ノ、3-ジブチルチオウレア、ジメチルエチルチオウレア、トリメチルチオウレア(TMU)、ジ-オ-トリルチオウレア、テトラメチルチオウレア、ジラウリルチオウレアの1種又は2種以上が好適に用いられ、中でもEUR、TMUが好ましい。

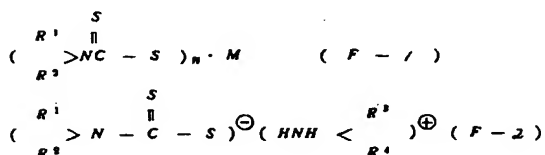
また、チアソリルおよびその塩類(e)としては、次の一般式(E)



[式中、Rは炭素数20以下の2価の有機基、Xは水素原子、金属、又は $-Sx-C \begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{array} R$ 基(但し、 $x=1 \sim 4$ の整数)、および炭素数20以下の有機基(但し、アミノ基を除く)]で示されるものおよびこれらのアミン塩が用いられ、

中でも式Eにおいて、Rがオ-フェニレン基であるものが好ましい。2-(4'-セルネリノジチオ)ベンジチアソリル(MDB)、2-メルカプトベンジチアソリル(MB)、ジベンジチアジルジラルファイド(DM)、2-(2'-4'-ジニトロフェニルチオ)ベンジチアソリル、2-メルカプトベンジチアソリルシクロヘキシルアミン塩、2-メルカプトベンジチアソリル亜鉛塩(MZ)、2-メルカプトベンジチアソリル銅塩(MCu)、N、N-ジエチルチオカーバニリド-2-ベンジチアソリルラルファイド、2-ベンジチアジルチオベンジエート、2-(2、6-ジメチル-4-セルネリノチオ)ベンジチアソリル、ノ、3-ビス(2-ベンジチアソリルメチル)ウレア、2-メルカプトチアソリンの1種又は2種以上が好適に用いられ、中でもMDB、MB、DM、MZが好ましい。

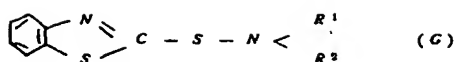
本発明の化合物(1)たるジチオカルバミン酸塩類としては次の一般式(F-1)および(F-2)



[式中 $R^1 \sim R^4$ は炭素数20以下のアルキル基、アルアルキル基、アリール基、環状アルキル基あるいは $R^1$ と $R^2$ もしくは $R^3$ と $R^4$ がそれぞれ結合して環状アルキル基となつてもよい、Mは金属、nは金属の原子価に相当する数で1~5の整数を示す]で表わされるものが用いられ、中でも式F-1およびF-2において $R^1 \sim R^4$ で示される有機基の炭素数が10以下のものであるものが好ましく、式F-1においてMがNa、K、Zn、Pb、Bi、Cd、Te、Se、Fe、Cuであるものが好ましい。ジメチルジチオカーバニリドの銅塩(TTCu)、鉄塩(TTFe)、ビスマス塩、亜鉛塩(PZ)、ヒレニウム塩、カリウム塩、及びナトリウム塩、ジエチルジチオカーバニリドのニッケル塩(NEC)、チメ

ル塩(TEG)、カフニウム塩、亜鉛塩(EZ)及びナトリウム塩、ジ-カーブチルジチオカーバニリドのナトリウム塩、カリウム塩、亜鉛塩(BZ)、及びニッケル塩(NBC)、エチルフェニルジチオカーバニリドの鉛塩(PE)、亜鉛塩(PX)、ペンタメチレンジチオカーバニリドのビペリジン塩、N-ペンタメチレンアンモニウム塩、ナトリウム塩、及び鉛塩、ビペコリンビペコリルジチオカーバニリド、ジベンジルジチオカーバニリドの亜鉛塩、N-シクロヘキシルエチルアンモニウムシクロヘキシルエチルジチオカーバニリド、N-ペンタメチレンアンモニウムペンタメチレンジチオカーバニリド(PPD)などの1種又は2種以上が好ましく用いられ、中でも特にPZ、TTCu、TEG、NBCなどが特に好ましい。

本発明の化合物(2)たるスルフェンアミド類としては、一般式(G)で示されるN-置換-2-ベンジチアジルスルフェンアミドである。



〔式中  $R^1$ 、 $R^2$  は水素原子、炭素数 / 5 以下のアルキル基又はシクロアルキル基を示し、あるいは  $-N \begin{smallmatrix} \nearrow R^1 \\ \searrow R^2 \end{smallmatrix}$  は  $-N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$  基であつてもよい。中でも一般式中 (C) では  $R^1$ 、 $R^2$  が炭素数 / 10 以下のアルキル基、もしくは  $-N \begin{smallmatrix} \nearrow R^1 \\ \searrow R^2 \end{smallmatrix}$  が  $-N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$  基を形成しているものが好ましい。

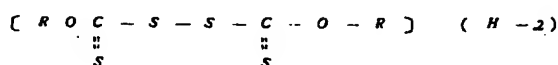
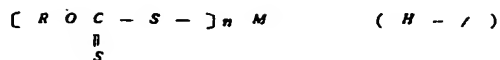
—シクロヘキシル—2—ベンリチアジルスルヘンアミド (CZ)、N—オキシジエチレン—2—ベンリチアジルスルヘンアミド、N、N—ジシクロヘキシル—2—ベンリチアジルスルヘンアミド、N、N—ジエチル—2—ベンリチアジルスルヘンアミド、N—イ—ブチル—2—ベンリチアジルスルヘンアミド (NS)、N—イ—オクチル—2—ベンリチアジルスルヘンアミド、N、N—ジ—イソ—プロピル—2—ベンリチアジルスルヘンアミド (PSA)、2—(2、6—ジメチル—4—ヒルホリノチオ)ベンリチアジールなどが好ましく用いられ、中でも CZ

ニン類との縮合物であつて、好ましいアルデヒドとしては脂肪族アルデヒド類、好ましいアミンとしてはアンモニア第一級脂肪族アミン類、もしくはアニリン類が挙げられる。化合物(1)の例として、ブチルアルデヒドとアニリンとの縮合物、ブチルアルデヒドとブチルアニリンとの縮合物、ブチルアルデヒドとブチリデンアニリンとの縮合物、ホルムアルデヒドとパラトルイジンとの縮合物( *FP* )、ヘキサアルデヒドとアニリンとの縮合物、アセトアルデヒドとアンモニアとの縮合物( *AC* )、エチルアルデヒドとホルムアルデヒドとアンモニアとの縮合物、ブチルアルデヒドとアセトアルデヒドとアニリンとの縮合物およびヘキシルメチレンテトラミンなどが用いられ、就中、*FP*、*AC* などが好ましい。

また本発明の化合物(4)たるイオウ供給性化合物(サルファードナー)(チウラム、サルファイド類を除く)とは室温以上において分解し、硫黄を放出する性質を有する化合物を指すが、

NS、PSAが好ましい。

さらに本発明のサニテートおよびその塩類(h)としては、次の一般式(H-1)および(H-2)



〔式中  $R$  は炭素数  $n$  の以下のアルキル基、 $M$  はナトリウム、または亜鉛、 $n$  は  $1 \sim 2$  の整数を示す。〕で表わされるものが用いられ、たとえば、ジニク ジブチルサントート ( $ZBX$ )、ジニク イソブチルサントート、ソジウム イソブチルサントート、ジブチルキサンチン ジブチルファイド ( $CPB$ )、ジニク ジエチルサントートなどが好ましく、就中、 $ZBX$ 、 $CPB$  が特に好ましい。

さらに本発明の化合物(2)は炭素数10以下のアルデヒド類の1種以上と炭素数10以下のア

本発明においては特に  $R-S-S-R$  ( $R$  はアルキル、アリール、アルキルアシル基もしくはヒドロキシ基を示す。好ましくは、それら有機基は炭素数  $5$  以下のもの。) が好ましく、ヒドロキシプロピルジアルファイド、アルキルフェノールジアルファイド類、ジアルキルジアルファイド類 (カーアミルジアルファイド、γ-ヒドロキシプロピルジアルファイド、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジチオエチロビオネート、 $\beta$ 、 $\beta$ -ジチオエチロビオネート、エチル- $\beta$ -チオアルファイドなど)、ジアリルジアルファイド類 (ジフェニルジアルファイド、ジトリルジアルファイド、ジキシリルジアルファイド、 $\gamma$ 、 $\gamma'$ -ジアミノジフェニルジアルファイド、ビス (2-アミノフェニル) ジアルファイド、ジ- $\alpha$ -ベンツアミドフェニルジアルファイド、 $\alpha$ -、 $\alpha'$ -、及び  $\beta$ -ニトロフェニルジアルファイドなど)、ベンリイルジアルファイドなどが用いられ、就中、ヒドロキシジアルファイド、ジアリルジアルファイドが特



に好ましい。

本発明で用いる加硫促進剤は、化合物(a)と、化合物(b)～(d)から選ばれた少なくとも1種とからなり、化合物(a)1重量部あたり化合物(b)～(d)から選ばれた1種又は2種以上の合計量の0.05～2.0重量部、より好ましくは0.2～5重量部の割合で用いられる。なお、(a)成分1重量部あたり化合物(b)～(d)から選ばれた少なくとも1種を0.5重量部以上、特に1重量部以上とすると得られた混合物は粉末状となり易く取扱いが良くなる利点がある。更に加硫促進剤としては、化合物(a)と、化合物(a)1重量部あたり0.05～2.0重量部、好ましくは0.2～1.0重量部の化合物(b)と、化合物(a)と化合物(b)との該混合物1重量部当り、0.05～2.0重量部、より好ましくは0.1～5重量部の上記化合物群(c)～(d)から選ばれた少なくとも1種とからなるものが特に好ましい。

本発明においては、用いる加硫促進剤はその構成成分を1つにまとめて、又は別々に加硫を

必要とするゴム基材中へ通常の手段、たとえばロールミル、ハンパリーミキサーなどを用いて混入し、添加混合すればよい。さらに化合物(a)として、塩化イオン類と水酸基含有芳香族化合物との反応生成物を用いる場合には特に化合物(a)たる該反応生成物を単離精製することなく、所定量の化合物(b)および/または化合物群(c)～(d)から選ばれた少なくとも1種とを適当な手段により混合使用してもよい。

本発明で用いる加硫促進剤は必ずしも純品でなく、比較的少量の不純物を含んでいても、なお好適な性能を有し、本発明の目的を達成するのに何ら支障がないという特徴を有するため、たとえば以下に示す如き具体的な混合方法を採用しうる。

(1) 塩化イオン類と水酸基含有芳香族化合物とを有機溶媒中で反応せしめて得られた粗生成物(化合物a.)中に、上記本発明の化合物(b)および/または化合物群(c)～(d)から選ばれた少なくとも1種の所定量を投入、よく混合し

たりえ、常圧、又は減圧下にて、有機溶媒を溜出せしめる。

(2) (1)において有機溶媒の溜去により得られた加硫促進剤をさらに水にて数回洗浄し、戸過してのち乾燥する。

(3) (1)において得られた粗生成物を一旦水中に注ぎ、静置のち上部上澄み水層を除去したのち本発明の化合物(b)及び/又は化合物群(c)～(d)の少なくとも1種の所定量を投入、混合のち常圧又は減圧下にて乾燥せしめる。

(4) (3)において上部上澄み水層を除去して得られた粗生成物に必要とあれば再びメタノールを追加して溶液状としたのち、化合物(b)および/または化合物群(c)～(d)から選ばれた少なくとも1種の所定量を投入、混合したのち大量の水を加えることに依り沈降せしめて得た加硫促進剤を戸別、乾燥せしめる。

前記(1)～(4)の混合方法を採用する場合の利点として、かくして得た加硫促進剤は如何なる使用状態においても常に各成分それぞれがゴム基

材中において密接に結びついて作用するため本来の相乗作用が顕著に発揮されるうえ、ゴム基材中への混合時における分散不良も大巾に改善されると共に、各成分の混合物を使用時において極めて扱いやすい粉体状とし易いことなどの多くの特徴が挙げられる。

本発明で使用の加硫促進剤の構成成分たる各化合物のそれぞれは、前記の混合割合の混合物として用いる限り単一の成分からなつていてもよく、2種以上の併用系であつてもよいが各化合物の合計量が塩素含有エラストマー100重量部あたり、0.1～3.0重量部、好ましくは0.5～1.0重量部程度である。本発明においては、従来加硫剤として用いられた硫黄を用いず、代つて金属酸化物を用いるものであるが、硫黄は、ベースたる塩素含有エラストマー100重量部あたり1重量部未満、好ましくは0.5重量部未満の少量であれば共存させてもさしつかえない。しかし、共存させない方が好ましい。

本発明においては、必要に応じて老化防止剤

カーボンブラック、顔料、填充剤、プロセスオイル、ワックス、滑剤、スコーチ防止剤、加工助剤、顔料、その他ゴムにおいて通常用いられる添加剤を併用しても差支えないし、これらと上記加硫促進剤とをあらかじめ混合して粉末状あるいはペースト状として用いてもよい。

本発明で用いる金属酸化物加硫剤の使用量は塩素含有エラストマーの100部当り、4部乃至40部、好ましくは5部乃至25部であり、上記した加硫促進剤の共存下で、塩素含有エラストマーの加硫系として用いる場合、スコーチの心配がなくかつ、加硫速度が適度に早く緊密に加硫されバランスの良い秀れた諸機械特性を示す該塩素含有エラストマー加硫物を得ることができる。

本発明で用いる金属酸化物加硫剤の例としてはベリリウム、マグネシウム、亜鉛、カルシウムなどの第II族金属元素、チタン、スズ、ジルコニウム、鉛などの第IV族金属元素、アンチモン、バナジウム、などの第V族金属元素および

クロム、セリウム、タンタルなどの第VI族金属元素、および鉄、ニッケル、コバルトなどの第VII族金属元素の酸化物が挙げられるが、中でも亜鉛、マグネシウム、カルシウム、チタン、アンチモン、鉛の各酸化物が好ましく、これらの一種または二種以上の混合物が好適に用いられる。

而して上記した加硫促進剤と該金属酸化物を用いて塩素含有エラストマーを加硫するには、これらを別々に又は同時に、あるいはあらかじめそれぞれの所定量を混合したうえでロールミル、パンバリーミキサーなどの通常の混合方法により塩素含有ポリマー中に均一に混合し、100〜220℃の温度で5〜120分保持すればよい。

以下、実験例、実施例に依つて本発明をさらに詳しく説明する。

#### 実験例1

レリルシン270gと無水ジエチルエーテル3Lの溶液に、16.5gの2塩化イオウを添加、

0〜5℃にて反応させた。反応終了後ジエチルエーテルを溜去し、内容物を攪拌しつつ氷水中に注入した。生じた白色沈降物を浮別、乾燥して白色粉末状の目的物を得た。

生成物はm.p. 161〜163℃の2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルサルファイドであり収率は40%であつた。

#### 実験例2

レリルシンに代えてカテコール/35gとハイドロキノン/35gを用いたほかは実験例1と同様の反応、及び後処理を行ない、淡黄色シロップ状物質を収率84%で得た。

#### 実験例3

カテコール50gとメタノール/100mLの溶液に、45℃以下の温度で24.5gの1塩化イオウを添加、反応させる。反応終了後、12hr放置後、メタノールを減圧溜去、残渣(シロップ状)を最少量の水(100mL)で洗い、減圧下50℃以下にて乾燥。得られた黄色カラム状物質を得る。(収率85.0%)

#### 実験例4

50gのカテコールに代つて、50gのレリルシンを用いた以外は実験例3と同じ方法および条件で反応を行ない、黄色カラム状の反応生成物を収率90%で得る。

#### 実験例5

50gのカテコールに代つて50gのハイドロキノンを用いた以外は実験例3と同様の方法および条件で反応を行ない、収率81%で黄色カラム状の反応生成物を得る。

#### 実験例6

50gのカテコールに代つて56gのピロガロールを用いた以外は実験例3と同じ方法および条件で反応を行ない、淡褐色、粘稠液体の反応生成物を収率73%で得る。

#### 実験例7

50gのカテコールに代つて72gの2, 3-ジヒドロキシナフタレンを用いた以外は実験例3と同じ方法および条件で反応を行ない、褐色シロップ状の反応生成物を収率69%で得る。

## 実験例 8.

2.5gのハイドロキノンに50mlのメタノールに溶かし、12.2gのノ塩化イオンとを45℃以下で反応させる。次いでさらにカテコール2.5gの50mlメタノール溶液を加えたのち、引続き12.2gのノ塩化イオンを追加して45℃以下で反応させる。反応終了後12時間室温にて放置。

メタノールを溜去後、水洗、乾燥して淡黄色微粉末状生成物を得る。

収量47.1g

## 実験例 9.

実験例3に於いて得られた反応生成物の30gをさらに300mlのメタノールに一旦溶解、溶液とせしめたのち1.5gのジフェニルグアニジンと1.68gのテトラメチルチウラムジスルフィドを添加、激しく攪拌後、得られたスラリー状混合物を減圧下メタノール溜去して乾燥、定量的に本発明で用いる淡黄白色粉体の加硫促進剤を得た。

## 実験例 10.

実験例9において得られたスラリー状混合物に2.2の水を添加、沈降した淡黄白色粉体を別後乾燥した。

以下同様にして、第1表に示す方法にて、同表に示す各化合物からなる加硫促進剤を得た。

実験例	混合方法	化合物(a) (重量部)		化合物(b) (重量部)		化合物(c) (重量部)		化合物(d) (重量部)	
		DM	(70)	DM	(70)	DM	(70)	DM	(70)
12	9	3	(*)	3	(*)	3	(*)	3	(*)
13	9	3	(*)	3	(*)	3	(*)	3	(*)
14	10	3	(*)	3	(*)	3	(*)	3	(*)
15	10	3	(*)	3	(*)	3	(*)	3	(*)
16	10	3	(*)	3	(*)	3	(*)	3	(*)
17	9	3	(*)	3	(*)	3	(*)	3	(*)
18	9	3	(*)	3	(*)	3	(*)	3	(*)
19	9	3	(*)	3	(*)	3	(*)	3	(*)
20	9	3	(*)	3	(*)	3	(*)	3	(*)
21	10	3	(*)	3	(*)	3	(*)	3	(*)
22	10	3	(*)	3	(*)	3	(*)	3	(*)
23	10	3	(*)	3	(*)	3	(*)	3	(*)
24	10	3	(*)	3	(*)	3	(*)	3	(*)

## 実施例 1-6

## 比較例 1-6

文字訂正

樹脂基材として、Wタイラクロロプレンゴムを用いて、次の如き基本配合において、第2表に示す化合物(a)、化合物(b)~(d)および金属酸化物を配合した。

クロロプレンゴム(ネオプレンW)	100部 (重量部)
ステアリン酸	1
チキンクレ-	60
HAFカーボン	25
ラピス油 R-1000	10
マイクロリスタリン ワックス	1
酸化防止剤 DDA	1

第2表及び第3表に示す各配合剤はクロロプレン/100重量部当りの部数で示す。これら配合物をロールにより混練し、ついで各組成物の架橋特性を評価するため、125℃にて4-ニ-ビスコメーターを用いて4-ニ-粘度の最低値およびその粘度の上昇特性を測定し、ついで150℃にてオウシレーティングディスクレオメーターを用いて5分後(T5)、20分後

(T20) および到達最大トルク (Tmax) (kg-cm) を測定した。さらに各配合物を 150℃×30分プレス加硫し、約2mm厚の加硫シートを作り、その機械特性を測定した。また該加硫ゴムを120℃ナイトオーブン中96hr Aging後、その伸びの保持率を測定した。得られた結果を第3表に示す。

第 2 表

比較例 /	化合物 (a) (重量部)	金属酸化物 (重量部)	化合物 (b) ~ (h) (重量部) (重量部)	
1	—	—	—	—
2	実験例7の化合物 (1.0)	—	—	—
3	実験例7の化合物 (1.0)	—	—	—
4	実験例4の化合物 (1.0)	—	(硫黄 3)	—
5	実験例3の化合物 (1.0)	ZnO 5 MgO 4	(硫黄 3)	—
6	実験例3の化合物 (0.3)	—	(硫黄 3) TMTD	0.7
実験例 /	2, 2', 4, 4'- チトラヒドロキシジフェ ニルメタジイフ 0.5	—	TMTD	1.5

化合物 (a) (重量部)	金属酸化物 (重量部)	化合物 (b) ~ (h) (重量部) (重量部)	
実験例 2	2, 2', 4, 4'- チトラヒドロキシジフェ ニルメタジイフ 0.5	ZnO 5 TiO <sub>2</sub> 5	TMTM 1.5
3	実験例1の化合物 0.4	ZnO 5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3	TMTD 1.2
4	2	ZnO 5 Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5	TMTD 1.2
5	3	ZnO 5 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6	DM 1.5
6	4	ZnO 5 MgO 4	TMTD 1.0
7	5	—	MDB 0.5
8	6	ZnO 5 MgO 4	PZ 0.2
9	7	—	NBC 0.2
10	8	—	CZ 1.0
11	3	TiO <sub>2</sub> 5 ZnO 5	CPB 0.1
12	3	ZnO 5 MgO 4	ZBX 0.1
13	3	CaO 2 ZnO 5	DPMTT 1.0
14	4	ZnO 5 MgO 4	エチルシリ ジメチル 1.5

化合物 (a) (重量部)	金属酸化物 (重量部)	化合物 (b) ~ (h) (重量部) (重量部)	
実験例 15	実験例7の化合物 0.5	TTF <sub>2</sub> 0.1 TMTD 1.0	—
16	9の生成物 1.5	—	—
17	10	—	—
18	11	—	—
19	12	—	—
20	13	—	—
21	14	—	—
22	15	—	—
23	16	—	—
24	17	—	—
25	18	—	—
26	19	—	—
27	20	—	—

化合物 (a) (重量部)	金属酸化物 (重量部)	化合物 (b) ~ (h) (重量部) (重量部)	
実験例 28	実験例27の生成物 1.5	ZnO 5 CaO 2	—
29	22	—	—
30	23	—	—
31	24	—	—
32	実験例3の化合物 1.0	—	—
33	—	ZnO 5 MgO 4	PR 0.5
34	—	—	EUR 0.3
35	—	—	MDB 0.5
36	—	—	TEG 0.2
37	—	—	PSA 0.3
38	—	—	ZBX 0.3
39	—	—	FP 0.2
40	—	—	エチルシリ ジメチル 1.0

表 3

ODR		150°C		機械特性: 150° × 30 min		120°C × 96 時間	
		$T_g$	$T_{10}$	$T_{max}$	$M_{100}$	$E$	劣化後のEの残率 (%)
		$kg/cm^2$	$kg/cm^2$	$kg/cm^2$	$kg/cm^2$	$kg/cm^2$	
比較例		4	11	17	0.22	0.70	14
1		2	15	32	0.78	1.39	45
2		3	11	36	0.79	1.20	40
3		4	11	32	0.56	1.31	23
4		5	15	38	0.78	1.40	28
5		6	11	50	0.79	1.46	22
実施例		15	53	64	0.87	1.64	69
6		2	14	50	0.72	1.55	70
7		3	10	48	0.69	1.50	62
8		4	10	44	0.78	1.50	65
9		5	10	45	0.68	1.51	62
10		6	16	49	0.70	1.55	60
11		7	15	50	0.80	1.52	62

ODR		150°C		機械特性: 150° × 30 min		120°C × 96 時間	
		$T_g$	$T_{10}$	$T_{max}$	$M_{100}$	$E$	劣化後のEの残率 (%)
		$kg/cm^2$	$kg/cm^2$	$kg/cm^2$	$kg/cm^2$	$kg/cm^2$	
実施例		15	58	64	0.88	1.60	68
12		9	14	58	0.81	1.62	69
13		10	16	44	0.62	1.50	61
14		11	12	57	0.72	1.59	69
15		12	14	52	0.73	1.55	70
16		13	16	56	0.80	1.59	69
17		14	52	61	0.71	1.53	64
18		15	53	58	0.75	1.55	60
19		16	59	62	0.77	1.64	70
20		17	13	56	0.71	1.60	69
21		18	16	45	0.87	1.61	63
22		19	15	56	0.80	1.69	71
23		20	16	47	0.88	1.50	62
24		21	14	53	0.76	1.51	65
25		22	12	48	0.71	1.53	66
26		23	12	49	0.73	1.50	64

実施例 41 ~ 45、比較例 7 ~ 8

樹脂基材として、T W タイプのクロロフレン  
 ムを用いて次の如き基本配合において、第4  
 表に示す本発明の加硫促進剤を配合した。

ネオプレン T W / 100 重量部

スチアリン酸 /

マクネシア 2

S R F ジラック 40

チキニ-クレ- 50

ZnO 5

エクロクリスタリンワックス /

酸化防止剤 DDA /

これら配合物をミルにより混練し、150  
 °C × 30 分プレス加硫して得られた加硫ゴムシ  
 ートの機械特性、および老化特性を実施例 1 ~  
 40 と同様にして測定した。

得られた結果を第4表に示す。

表 4

		加速促進剤 (重量部)	機 械 特 性			100 °C × 70 時間	
			150 °C × 30 分	老 化 後		T.S. 残(%)	E.L.O 残(%)
			M <sub>100</sub>	T.S.	E		
比較例 7	実験例 3 の化合物	(1.5)	0.83	1.49	450	112	60
" 8	" 2 "	(1.5)	0.84	1.40	440	119	59
実施例 41	" 11 の生成物	(1.5)	0.89	1.60	390	95	86
" 42	" 12 "	(1.5)	0.72	1.62	420	98	82
" 43	" 13 "	(1.5)	0.79	1.60	410	99	84
" 44	" 3 "	(1.5)	0.83	1.64	380	101	80
	TMTD	(0.5)					
" 45	実験例 11 の生成物	(1.5)	0.86	1.69	320	100	89
	TMTM	(0.5)					

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**